

氏名	次 田 浩
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第1546号
学位授与の日付	平成8年9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	溶液重合過程におけるオリゴマーの液-液相分離を利用した剛直高分子の構造形成に関する研究
論文審査委員	教授 山下 祐彦 教授 島村 薫 教授 高田 潤 教授 矢戸 昌彦 教授 斎藤 清機

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

剛直高分子は高強度高弾性率材料として期待されているが、一般に不溶不融性であり、材料に対し要求される高次構造の付与が困難である。これを解決する一つの方法として、天然高分子に見られるように重合と同時に高次構造を付与することが考えられる。

本研究は、溶液重合反応で生成するオリゴマーの液-液相分離を利用して、剛直高分子の新しい高次構造形成法を確立したものである。まず、重合反応で生成するオリゴマーの相分離過程を支配する主要因が、オリゴマーと溶媒との相互溶解性並びにオリゴマーの凝固温度にあるとの立場から、溶液重合過程でのオリゴマーの液-液相分離を利用することによる剛直高分子の新しい高次構造形成法の創出を行った。剛直高分子として全芳香族ポリエステルを対象とし、オリゴマーの剛直性増大による溶媒との相互溶解性の低下、フッ素系溶媒を用いることによるオリゴマーとの相互溶解性の低下、あるいは、剛直モノマー同士の共重合化によるオリゴマー凝固温度の低下という3つの手段により目的が達成できることを見いだした。この知見により直径数ミクロン以下の球状生成物を得ることができ、高性能材料として利用価値の高い全く新しい剛直高分子の高次構造を発現させることに成功した。球状生成物の生成機構についても論述し、核形成と成長型による液-液相分離の発生、濃厚相同士の合一を主過程とする濃厚相液滴直径の増大、そして、濃厚相液滴内での急速な重合によって固化が進行し球状生成物が形成されることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

剛直高分子は、高強度・高弾性率材料として期待されているが、一般に不溶・不融のため材料に要求される高次構造の付与が困難である。これを解決する一つの方法として、天然高分子に見られるように重合と同時に高次構造を付与することが考えられる。

本研究は、溶液重合反応で生成するオリゴマーの液-液相分離を利用して、剛直高分子の新しい高次構造形成法を確立したものである。まず、オリゴマーの液-固相分離を通して高分子ウィスカーが得られている4-アセトキシ安息香酸-流動パラフィン系と比較し、生成オリゴマーと溶媒との相互溶解性の低下が期待できる4-アセトキシケイ皮酸-流動パラフィン系、並びに4-アセトキシ安息香酸-フッ素化ポリエーテル系で溶液重合を行い、直径数ミクロンのポリ(p-オキシシンナモイル)並びにポリ(p-オキシベンゾイル)の真球状生成物を得た。相分離に関与するオリゴマーの重合度並びに溶媒との相互作用パラメーターの評価から、この真球状生成物の成因は、オリゴマーと溶媒の相互溶解性の低下が温度-組成状態図上の液-液相分離領域を重合可能温度範囲に拡大させた結果であると結論している。同時に、オリゴマーのモデル化合物を合成し、重合に用いた溶媒での温度-組成状態図を作成することで、上記結論の正当性をより一層明確にしている。また、剛直モノマー同士の共重合化によるオリゴマー凝固温度の低下を利用することでも液-液相分離領域を重合温度範囲にもたらしことができ、球状生成物が得られることを明らかにしている。さらに、球状生成物の生成機構についても検討し、核形成と成長型による濃厚相の生成、その濃厚相の合一を主過程とする直径の増大、そして、濃厚相中での急速な重合で固化が進行し、球状生成物が形成されることを明らかにしている。

以上のように本論文では、剛直高分子の高次構造形成法に対し基礎的知見を与えており、工業的にも価値のある球状微粒子の調製法を確立している。その研究の進め方も実験結果を踏まえ論理的である。よって、本論文は博士(工学)の学位に値するものと認める。